

ZÁRÓJELENTÉS

az F047219. nyilvántartási számú kutatási téma keretében az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T/16, F/13) támogatásával folytatott kutatásokról

I. A kutatás főbb adatai

A kutatási téma címe: Egykristály nemesfém elektródok felületi tulajdonságainak tematikus vizsgálata

Tudományterülete: STK Kémia I, Radiológia (2305)

Fizikai-kémia és Szervetlen kémia (2302)

OTKA nyilvántartási száma: F047219

A témavezető neve: Dr. Varga Kálmán

munkahelye: Pannon Egyetem, Környezetmérnöki és Radiokémiai Intézet,
Radiokémia Intézeti Tanszék

beosztása: egyetemi tanár, intézetigazgató-helyettes

tudományos fokozata: az MTA doktora.

A kutatóhely megnevezése: Pannon Egyetem Környezetmérnöki és Radiokémiai Intézet,
Radiokémia Intézeti Tanszék.

A kutatás időtartama: 2004-2006.

Az OTKA támogatás összege: 5.772 eFt

II. A kutatás célja, a munkatervben vázolt program ismertetése

A kutatási program egyes periódusaiban a következő feladatok megvalósítását terveztük (azonos a Kutatási Szerződés 2. sz. mellékletével):

(1) 2004. 04. 01. – 2004. 12. 31.

- Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses “elektród-süllyesztéses” módszer mérés technikai alapelveinek továbbfejlesztése a felületi többletkoncentráció - nyomjelzett specieszek által emittált – kis energiájú ($E < 20\text{keV}$) röntgensugárzás intenzitásának mérésen alapuló meghatározására. Ennek során a „fólia” módszerre (^{65}Zn és ^{51}Cr izotóp esetén) korábban kidolgozott detektálási és spektrum dekonvolúciós algoritmust, valamint a félempirikus kalibrációs eljárást kívánjuk adaptálni és továbbfejlesztetni a kompakt nemesfém egykristályok radioizotópos nyomjelzéses kutatásában.

- A megfelelő (alacsony relatív adszorpciós képességű és a vizsgálati körülmények között elektrokémiai szempontból stabil) alapelektrolit kiválasztása.
- ^{35}S -tel jelzett $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ - és ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- -ionok adszorpciója idő-, potenciál- és koncentrációfüggésének tematikus vizsgálata Pt(111)-, valamint polikristályos Pt- és Au-elektrodokon.
- A Zn^{2+} -ionok előleválása által megnövelt $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ - és Cl^- -adszorpció összehasonlító vizsgálata polikristályos Au-felületeken.

(2) 2005. 01. 01. – 2005. 12. 31.

- A ^{65}Zn -tel jelzett Zn^{2+} -ionok előleválása idő- és potenciálfüggésének tanulmányozása polikristályos Au- és Au(111)-elektrodokon az in-situ radioizotópos nyomjelzéses „elektrod-süllyesztéses” módszerrel. A megnövelt anion, illetve a kation adszorpció összehasonlító elemzése.
- Az „elektrod-süllyesztéses” eljárás mérés technikai alapelveinek kiterjesztése ^{51}Cr -el jelzett Cr(VI)-tartalmú specieszek és redukciós termékeik felületi többletkoncentrációjának – karakterisztikus röntgensugárzás ($E = 4,9 \text{ keV}$) mérésén alapuló – meghatározására.
- A Cr(VI)-tartalmú specieszek redukciója által indukált $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -adszorpció összehasonlító vizsgálata Pt(111)-, valamint polikristályos Au- és Pt-felületeken.

(3) 2006. 01. 01. – 2006. 12. 31.

- A ^{35}S -tel jelzett $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ - és ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- -ionok adszorpciója idő-, potenciál- és koncentrációfüggésének tanulmányozása Au(111)-elektrodon.
- A Zn^{2+} -ionok előleválása által megnövelt $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ - és Cl^- -adszorpció összehasonlító vizsgálata polikristályos Au- és Au(111)-felületeken.
- Nemesfém elektrodokon (elsősorban Au(111)-felületen) adszorbeált különféle S-tartalmú specieszek kombinált in-situ felület erősített Raman spektroszkópiái (SERS) és voltammetriás vizsgálatára alkalmas mérőcella és mérőrendszer kialakítása, valamint tesztelése.

III. A kutatási eredmények összefoglalása

A zárójelentésben – az II. fejezetben összefoglalt célokkal és az évenkénti ütemezéssel összhangban - az alábbi szempontok alapján kívánunk áttekintést adni a kutatási eredményekről:

- (1) In-situ nyomjelzéses módszerek mérés technikai fejlesztése;
- (2) Adszorpciós vizsgálatok poli- és egykristály nemesfém elektrodokon;

- (3) Kontaminációs-dekontaminációs és korróziós folyamatok tanulmányozása acélfelületeken;
- (4) Posztgraduális képzés;
- (5) A kutatás megvalósításához elnyert egyéb támogatások.

A kutatási eredmények részletes ismertetését megelőzően ki kell emelnünk azt a tényt, hogy szerződésben rögzített témakörökben végzett kutatásainkat – más időközben elnyert támogatások bevonásával – két alpont kivételével sikeresen teljesítettük. A munkatervet kibővítettük, új (lásd (3) pont) kutatási területen is számottevő alapkutatásokat folytattunk. Tekintettel a kutatás időtartama alatt (2004. április 1. - 2006. december 31.) elkészült közlemények jelentős számára, elsősorban a végzett munka és a fontosabb eredmények rövid leírására törekszünk, s megadjuk a kutatási eredményeket részletesen taglaló közlemények sorszámát. A Kutatási Szerződés 2. számú mellékletében leírtaktól való eltérések okait az egyes témakörök tárgyalásánál jelezzük.

(1) In-situ nyomjelzéses módszerek mérés technikai fejlesztése (Közlemények [1-2,5-7, 9-10, 14-15, 20-21])

a.) Tematikusan összefoglaltuk az in-situ radioizotópos nyomjelzéses „fólia” és „elektród-süllyesztéses” módszerek mérés technikai alapelveit. Megvizsgáltuk a módszerek továbbfejlesztésének lehetőségeit a felületi többletkoncentráció - nyomjelzett specieszek által emittált – kis energiájú ($E < 20 \text{ keV}$) röntgensugárzás intenzitásának mérésen alapuló meghatározására. Ennek során a „fólia” módszerre a ^{65}Zn esetén korábban kidolgozott - karakterisztikus röntgensugárzás K_{α} ($E = 8,0 \text{ keV}$) - detektálási és spektrum dekonvolúciós algoritmussal nyert adatokat összehasonlítottuk az indukált másodlagos sugárzás mérésének dE/dx pasztik (Thorn Emi Ltd, vastagsága: $100 \mu\text{m}$) szcintillációs detektorral nyert eredményeivel. A dE/dx β -pasztik szcintillációs detektor alkalmazása kétség kívül egyszerűbb, felülete nagyobb és detektálási határfoka kedvezőbb. Ugyanakkor a felületi többletkoncentráció értékek csak jelentős hibával határozhatók meg, mivel a kevert sugárzási tér összetétele, a másodlagos sugárzások mérhető intenzitása a szorpciós folyamatok során változik. A detektor nem teszi lehetővé a másodlagos sugárzások egyes komponenseinek szeparálását, illetve az energiaszelektív mérést. Mindezek alapján a Zn-előleválásra jellemző Γ -értékek kiszámításától az utóbbi esetben eltekintettünk.

b) Bemutattuk és értékeltük a Cr(VI)-redukció - a ^{51}Cr által emittált lágy röntgensugárzás ($E=4,90\text{ keV}$) detektálása - során mért vizsgálati eredményeit Pt elektródon. A röntgenfotonok mérésére két különböző detektort (β -plasztik és $\text{CaF}_2(\text{Eu})$) használtunk azzal a céllal, hogy hozzájáruljunk az „elektrod-süllyesztéses” módszer kisenergiájú röntgensugárzást emittáló izotópokra történő kiterjesztéséhez. A ^{51}Cr lágy röntgensugárzásának detektálása alapján - plastik szcintillátort alkalmazva - az in-situ radioizotópos nyomjelzéses „elektrod-süllyesztéses” módszer nem alkalmas a krómtartalmú specíesek felületi többletkoncentrációjának becslésére. Ennek oka az, hogy a másodlagos sugárzások egyes komponenseinek detektálható intenzitása a szorpciós folyamat során változik. Ez ellentmond a mennyiségi kiértékelés alapelvének, mely szerint a kevert sugárzási tér összetétele, az egyes sugárzások mérhető részaránya a szorpciós folyamatok során nem változhat. A $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ szcintillációs kristály beépítését követően az „elektrod-süllyesztéses” módszer alkalmas a ^{51}Cr -el jelzett specíesek szorpciójának vizsgálatára, a szorpció mértékének kvantitatív becslésére. $2 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ NaCrO_4 koncentrációnál a Cr-tartalmú specíesek megkötődését Pt-felületen vizsgálva igazolható, hogy a kromátionok felületi többletkoncentrációja nem haladja meg a 2,5 monoréteget.

(2) Adsorpció vizsgálatok poli- és egykristály nemesfém elektródokon.

Vizsgálatainkat polikristályos Au- és Pt-, valamint (111) orientációjú Pt-elektrodokon végeztük el. Az Au(111) elektród felületi tulajdonságainak összehasonlító vizsgálatára nem került sor, mivel a megfelelő méretű – in-situ nyomjelzéstechnikai mérésekre alkalmas - elektródot csak megkésve sikerült beszerezni. Az elektróddal kapcsolatos vizsgálatok 2006 év végén kezdődtek el.

Kísérleti eredményeink alapján az alábbi fontosabb megállapítások tehetők:

2.1. Megfelelő alapelektrolit kiválasztása (Közlemények [2, 5-7, 9, 14-15])

Alapvető feladatunknak tekintettük megfelelő (alacsony relatív adszorpciós képességű és a vizsgálati körülmények között elektrokémiai szempontból stabil) alapelektrolit kiválasztását. Ezzel összefüggésben polikristályos arany- és platinaelektrodon megvizsgáltuk néhány anion relatív adszorpciós erősséget. A vizsgálatok alapján a következő adszorpciós erősségi sorrend valószínűsíthető:



Kézenfekvőnek tűnik tehát perklorát tartalmú alapelektrolitok alkalmazása. Nem találtunk evidenciát a perklorát-ionok redukciójára kis érdességi tényezőjű polikristályos Au- és Pt-felületeken, valamint (111) orientációjú Pt-elektrodon.

2.2.A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ - és Cl^- -ionok adszorpciójának vizsgálata Au- és Pt-elektrodon (Közlemények [2, 5-7, 9, 14-15])

a) Polikristályos aranyfelületen ClO_4^- -alapelektrolitban, a vizsgált pH-tartományban ($\text{pH}=0,0-4,5$) a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok gyenge, pH-független adszorpciója tapasztalható. A felületi többletkoncentráció mértékét és reprodukálhatóságát a “nyomnyi” mennyiségű oldatszennyező komponensek (elsősorban Cl^- -ionok) kompetitív megkötődése, illetve az aranyfelület kialakítása (tisztasága, durvasági tényezője) alapvetően befolyásolja. Reálisan feltételezhető, hogy a vizsgált potenciál- és pH-tartományban a HSO_4^- -ionok kötődnek a felületen. Az oldat klorid-koncentrációjától, a pH-tól és az alkalmazott elektródpotenciától függően a kloridionok *adszorpció*s, *illetve kemisorpció*s folyamatok eredményeként kötődnek meg polikristályos aranyelektrodon. Az $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Cl^- -tartalmú savas ($\text{pH}=0-1,0$) oldatokban az oxidmentes aranyfelületen a kloridionok reverzibilis adszorpciója mérhető. A Cl^- -ionok felületi többletkoncentrációja (és relatív adszorpció erőssége) számottevően meghaladja a HSO_4^- -ionokét. Ugyanakkor a polikristályos arany elektrooxidációjának kezdeti tartományában kemisorpció s folyamatban kloro-komplexek (AuCl_2^- , AuCl_4^-) képződnek, és az aranyfelület oldódik. Pozitívabb potenciálok az arany-oxidok kialakulásával párhuzamosan a felületi kloro-komplex képződés mérséklődik, illetve megszűnik, azaz az aranyfelület „passziválódik”.

b) A hidrogénszulfát/szulfát adszorpció mértékét és potenciálfüggését a Pt-felület kristálygrafikai orientációja alapvetően befolyásolja. A felületi többletkoncentráció vs. elektródpotenciál görbék lefutása Pt(111) és Pt(poli) elektrodon jól egyezik az irodalomban fellelhető adatokkal, és megerősíti azt, hogy még a Pt(111) felület maximális borítottsága sem nagyobb 0,2 monorétegnél.

2.3.Adszorpció s vizsgálatok módosított Au- és Pt-felületeken (Közlemények [2, 5-7, 9-10, 14-15, 20])

a) Perklorát alapelektrolitban a $\text{pH} \leq 2,0$ tartományban a Zn^{2+} -ionok jelenléte az oldatfázisban nincs hatással a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ - és Cl^- -ionok adszorpciójára. Ugyanakkor $\text{pH}=4,5$

értéknél - a Zn-adatomok képződése során - a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok megnövelt adszorpciója tapasztalható. A Cl^- -ionok esetén hasonló effektus nem figyelhető meg. A $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KH_2PO_4 (pH=4,5) alapelektrolitban végzett kiegészítő vizsgálataink igazolták, hogy Zn-adatomokkal módosított polikristályos arany felületen a vizsgált anionok relatív adszorpcióss erőssége a következő:



A Zn-adatom képződés tényét ^{65}Zn -tel jelzett Zn^{2+} megkötődésének idő- és potenciálfüggését meghatározva is igazoltuk. $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KH_2PO_4 (pH=4,5) alapelektrolitban in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszerrel már $5 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ Zn^{2+} -koncentrációjú oldatban kimutatható a Zn-adatom képződés az aranyfelületen. Amennyiben elfogadjuk, hogy $\Gamma = 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ felületi többletkoncentráció 1 monoréteg Zn-adatom borítottsággal egyenértékű, az aranyfelület maximális borítottsága nem haladja meg a 2,0 %-ot.

(b) A Cr(VI) elektroredukció mind poli- mind (111) orientációjú Pt felületén CE (chemical-electron-transfer) mechanizmussal játszódik le. A redukció során Cr(VI) (valamint redukált Cr-tartalmú speciesz) és anion tartalmú felületi adszorpciós réteg keletkezik. A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok indukált adszorpciója Pt(poli) és Pt(111) elektródon egyaránt alátámasztja a felületi adszorpciós komplex képződését. A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok maximális felületi többletkoncentrációja Pt(111) –en $\Gamma_{\text{Pt}(111)} = 1.2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, illetve Pt(poli) felületén $\Gamma_{\text{Pt}(poli)} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. Mindkét platinaelektród felületi borítottsága hidrogénszulfát/szulfát ionokkal meghaladja az aranyfelületét; ugyanakkor, még a Pt(111) felület borítottsága sem haladja meg az 1 monoréteget.

(c) A vizsgált platina felületeken a Cr(VI) elektroredukció sebessége (mértéke) elsődlegesen olyan kinetikai törvényszerűségek függvénye, amelyek a felületi adszorpciós film képződését szabályozzák. Jelenlegi ismereteink alapján a felületi réteg pontos kémiai összetétele nem adható meg. Ugyanakkor a szakirodalmi adatokkal összhangban valószínűsíthető, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok képesek kötést kialakítani a Cr(VI)-ionokkal, és egy elektroaktív felületi specieszt képezni (ami tulajdonképpen egy heteropolioxoanion, (3) egyenlet). Az adszorbeálódott anionok szerepe feltételezhetően az, hogy „kötés-hidakat” képeznek, amelyek lehetővé teszik az elektrontranszfert az elektród felületéről a Cr-atomra. A Cr-tartalmú réteg növekvő felületi borítottságával módosítja mindkét Pt elektród katalitikus aktivitását, azaz gátolja a Cr(VI) specieszek elektroredukcióját.

(d) A platina felületek borítottsága a Cr(VI) redukciója során képződő adszorpciós komplexszel az $E > 0,20 \text{ V}$ tartományban alapvetően független a Pt elektród kristálygrafikai

orientációjától. Ugyanakkor a Cr(VI) intenzív redukciójának kezdőpotenciálját nagymértékben befolyásolja az elektród anyagi minősége és kristálygrafikai orientációja. Bár redukció valamennyi vizsgált nemesfém elektródon (Pt, Au) bekövetkezik, az intenzív redukciós folyamat a különböző elektródokon eltérő kezdőpotenciállal jellemezhető ($E < 0,20$ V Pt(poli), $E < 0,60$ V Pt(111) és $E < 0,95$ V Au(poli) esetében). Az IHOAM modell segítségével értelmezhető az intenzív Cr(VI) redukció kezdőpotenciáljának jelentős eltérése Pt(poli) és Au(poli) elektródok esetén. Ez az elmélet azonban nem ad magyarázatot a Pt(111) felület megnövelt katalitikus aktivitására.

2.4.. Kiegészítő felületanalitikai vizsgálatok

Elektrokémiai mérőcellát fejlesztettünk ki S- és Cr-tartalmú specieszek kombinált Raman-spektroszkópiai és voltammetriás vizsgálatára. A cella tesztelése folyamatban van. A S-tartalmú specieszek adszorpciójának in-situ FTIR vizsgálatát Au(111) elektródon az elektród megkésztetett beszerzése miatt nem tudtuk végrehajtani.

(3) Kontaminációs-dekontaminációs és korróziós folyamatok tanulmányozása acélfelületeken (Közlemények [1, 3-4, 8, 11-13, 16-19, 21])

A Paksi Atomerőmű ZRt. és a GVOP támogatását is felhasználva alapkutatásokat folytattunk a kontaminációs folyamatok és az ausztenites acélfelületek felületi tulajdonságainak (morfológia, kémiai- és fázisösszetétel, passzivitás, radioaktív kontaminálhatóság és dekontaminálhatóság) teljesebb megismerésére, valamint új kémiai dekontaminációs eljárások kifejlesztése céljából. A vizsgálatokkal összefüggésben a PE tanszékén rendelkezésre álló vizsgálati módszerek (nyomjelzéstechnika, voltammetria, gamma-spektroszkópia, ICP-OES, AAS, SEM-EDX, XRD) alkalmazása mellett hatékony együttműködést alakítottunk ki hazai (ELTE TTK Magkémiai Tanszék, MTA ATOMKI Elektronspektroszkópiai Osztály) és külföldi (Aachen University Jülich Division, Jülich (Németország); AllDeco, Jaslovske Buhonice (Szlovákia)) kutatóintézetekkel.

A fontosabb eredményeinket az alábbiakban foglalhatjuk össze:

(a) Ausztenites korrózióálló acélfelületen jelentős U-szorpció abban a pH-tartományban ($8 > \text{pH} > 4$) mérhető, ahol az oldatban végbemegy az uranil-ionok intenzív hidrolízise. Valószínűsíthető, hogy az oldatfázisban keletkező U(VI)-hidroxo-komplexek (elsősorban az oldott és kolloid méretű $\text{UO}_2(\text{OH})_2$) specifikus adszorpciója szabja meg az

urán-akkumuláció mértékét. A maximális U-szorpció pH=6,0 értéknél mérhető ($\Gamma_{\text{minta}} = 1,22 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ U $\cong 4\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ $\text{UO}_2(\text{OH})_2$). Ez a felületi többletkoncentráció érték uranil-hidroxid ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$) megkötődését feltételezve megközelítően monoréteg borítottságnak felel meg.

(b) A kémiai dekontaminációs technológia fejlesztése során munkánk alapját képezte a nagy korrózióálló acélfelületek (pl. gőzfejlesztő hőátadó csövek) kémiai dekontaminálására alkalmas technológia fejlesztési folyamatának és „paksi atomerőmű-specifikus” szempontrendszerének kidolgozása, valamint a dekontamináló oldatok regeneratív és nem-regeneratív kezelésén alapuló kémiai dekontaminációs (felületkezelő) technológiák szakirodalmának áttekintése. Összefoglaltuk a technológia fejlesztés szempontrendszerét. Oldategyensúlyi számításokkal rámutattunk a Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} és Mn^{2+} ionok jelenlétében bekövetkező Fe(II)-, Ni(II)- és Mn(II)-oxalát csapadék képződés veszélyeire. Az első (előoxidációs) technológiai lépésben a mangán-dioxid képződés és leválás megakadályozására irányuló laboratóriumi elővizsgálatok eredményei, valamint laboratóriumi statikus illetve speciális elektrokémiai cellával felszerelt cirkulációs modellrendszerben mért korróziós és anyagtranszport mérések eredményei alapján javaslatot tettünk a kémiai dekontaminációs technológia műveleteire és azok paramétereire.

(c) A gőzfejlesztők korróziós állapotfelmérése során tematikusan vizsgáltuk a PA ZRt. 4 reaktorblokkjának különböző gőzfejlesztőjéből származó 15 db hőátadó acélcsőminták felületi oxidrétegének korróziós és felületkémiail jellemzőit. Az eredményekről kritikai értékelést (hatáselemzést) készítettünk, amely során felhasználtuk a PA Rt. megbízásából 2000-2004 időszakban vizsgált hőátadó csövekre vonatkozó adatokat is. A hatáselemzés a különböző gőzfejlesztőkből származó ausztenites acél hőátadó csövek korróziós állapotának áttekintését, az ún. „GF korróziós térkép” elektronikus adatbázis kialakítását szolgálja. Jelenleg az adatbázis 37 db hőátadó acélcső mintára vonatkozó vizsgálatok eredményeit tartalmazza, s így a legnagyobb ismert adatbázis a VVER reaktorok vonatkozásában.

(4) Posztgraduális képzés

Az OTKA által támogatott kutatási területeken 4 fő ösztöndíjas (Marczona Réka, Buják Renáta, Szabó Andrea és Radó Krisztián) dolgozott a 2005. április 1.- 2006. december 31. közti időszakban. Marczona Réka, Buják Renáta, és Szabó Andrea megvédte Ph.D értekezését, Radó Krisztián disszertációjának elkészítése folyamatban van.

(5) A kutatás megvalósításához elnyert egyéb támogatások

A kutatásokhoz a következő egyéb támogatásokat használtuk fel:

- ◆ *GVOP támogatás:* (1) GVOP-3.2.2-2004-07-0022 /3.0 (60.000 eFt).
- ◆ *PA ZRt. támogatása:* (2) VE 14054-007 (36.600 eFt).

Hozzájárulok ahhoz, hogy a T047219 OTKA nyilvántartási számú kutatás eredményei alapján készült zárójelentésemet az OTKA Bizottság nyilvánosságra hozza, illetve a tudományos közösség számára ismert, elérhető archívumban archiválja.

Veszprém, 2007. február 26.

Dr. Varga Kálmán
egyetemi tanár
témavezető